

DERWENT-  
ACC-NO: 1991-107460

DERWENT-  
WEEK: 199115

*COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Surface-treated steel board having high corrosion resistance - is coated with zinc alloy layer contg. alkaline earth metal sulphate particles, nickel and chromium, chromated layer and polymer layer

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD[SUMQ]

PRIORITY-DATA 1989JP-0187163 (July 19, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03051124 A	March 5, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03051124A	N/A	1989JP-0187163	July 19, 1989

INT-CL (IPC): B32B015/08, C23C022/24 , C23C028/00 , C25D011/38 , C25D015/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03051124A

BASIC-ABSTRACT:

Steel board is coated successively with (A) a Zn-alloy alloy-plated layer contg. 0.001-10 wt.% alkaline earth metal sulphate particles, 2-20 wt.% Ni and 0.0001-1.0 wt. Cr, (B) a chromated layer and (C) a layer of organic polymer.

Pref. cold rolled steel board is cleaned by alkali hydrolysis and sulphuric acid electrolysis on a conventional electroplating line and then electroplated in a plating bath contg.  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $BaSO_4$  or  $SrSO_4$  or  $SiO_2$  or  $Al_2O_3$  and  $Na_2SO_4$  and Na acetate and having a pH = 1.5-2.5 at a current density = 20-150 Angstroms/dm<sup>2</sup> and a bath temp. = 50-60 deg.C in a thickness = 1.3-7 microns. (B) has a basis wt. = 10-300 mg/m<sup>2</sup>. (C) is e.g., epoxy resin, acrylate resin, polyurethane resin, or polyester resin contg. opt. a corrosion inhibiting pigment and has a thickness = 0.1-2.0 microns.

USE/ADVANTAGE - The treated steel board has high corrosion resistance under severa corrosive environment in a lower basis wt. and high workability. It is used for mfg. a motor car body.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A28 A32 A82 M14 P73

CPI-CODES: A12-B04B; A12-T02; A12-T05; M11-A04; M11-F; M11-G01; M14-D03;

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-51124

⑤ Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 平成3年(1991)3月5日
B 32 B 15/08		P 7148-4F	
C 23 C 22/24		8928-4K	
		6813-4K	
C 25 D 28/00	3 0 5	7179-4K	
		7179-4K	
		7179-4K	
		F 7179-4K	
			審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 高耐食性表面処理鋼板

⑭ 特 願 平1-187163

⑮ 出 願 平1(1989)7月19日

⑯ 発 明 者 池 田 聡 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社  
鹿島製鉄所内

⑰ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑱ 代 理 人 弁理士 今 井 毅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高耐食性表面処理鋼板

## 2. 特許請求の範囲

鋼板表面に、付着量10～50g/m<sup>2</sup>で

アルカリ土類金属硫酸塩粒子:

0.001～10wt.%,

Ni: 2～20wt.%,

Cr: 0.0001～1.0wt.%,

を含有するZn系合金メッキ層と、クロメート皮膜  
と、有機高分子物質で構成された塗膜層とをこの  
順序で有して成る、高耐食性表面処理鋼板。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、障目付けでもって高い耐食性を示  
すZn系合金メッキ処理鋼板に関するものである。

(従来技術とその課題)

古くから防錆鋼板として重宝されてきた亜鉛メ  
ッキ鋼板は、メッキ層を構成する亜鉛が素地鋼に  
対して効果的な電気化学的保護作用を発揮するこ  
とに加え、一般腐食環境中では表面に腐食生成物  
によるバリア皮膜を形成して基体の保護を行うと  
言った優れた防食機能を備えているが故に、現在  
においても自動車、家電製品或いは建材等として  
幅広い用途を誇っている。

ところが、近年、自動車車体の防錆性能に対す  
る要求レベルは急速な高まりを見せてきており、  
自動車用表面処理鋼板に対しても、道路凍結防止  
のために塩類を散布すると言う寒冷地における厳  
しい腐食環境にも耐え得るような高度の耐食性が  
要求されるようになってきた。しかし、従来の電  
気亜鉛メッキ鋼板では、メッキ付着量を増大した  
としても上記要求を十分に満足し得る耐食性が得  
られないばかりか、耐食性向上を目指してメッキ  
付着量を増大すると鋼板の加工性や溶接性が大幅  
に低下するとの問題が指摘された。

そこで、このような状況を背景に、電気亜鉛メ

ッキ鋼板よりも耐食性の優れた材料としてZn-Ni合金メッキ鋼板やZn-Fe合金メッキ鋼板に代表される“亜鉛系合金電気メッキ鋼板”が開発され、実用されるようになってきた。

更に、最近では、メッキ皮膜中に金属酸化物等の微小粒子を複合共析させた所謂“複合電気メッキ鋼板”も開発され(例えば、特公昭61-47919号公報にはメッキ皮膜中に $Al_2O_3$ を複合共析させた電気亜鉛メッキ鋼板が、また特開昭54-159342号公報には $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ の1種以上を複合共析させた電気亜鉛メッキ鋼板がそれぞれ開示されている)、その優れた耐食性能が注目されている。

また、特開昭63-203798号公報や特開昭63-317696号公報には、前記複合電気メッキ上層にクロメート皮膜又は高分子有機皮膜を形成して更なる耐食性改善を図ろうとの提案も掲載されている。

しかしながら、確かに電気亜鉛メッキ鋼板又は亜鉛系合金電気メッキ鋼板に上記“複合メッキの手法”を適用することでその耐食性は目立って向

上するものの、自動車産業を中心として益々激しさを増してきた最近の耐食性改善要求を勘案すると、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等の酸化物を複合共析させた“複合メッキ鋼板”をもってしても該要求に十分に應えることが難しく、また、この複合電気メッキをベースとして高分子有機膜又はクロメート皮膜と高分子有機皮膜とをその上層に形成させたもの(以降、複装複合電気メッキ鋼板と呼ぶ)も、複合腐食サイクル試験で実際の腐食を促進シミュレーションした結果では、自動車の目標性能である「耐穴あき防錆10年」を満足するには未だ不十分であると判断せざるを得なかった。

もっとも、上記“複合電気メッキ鋼板”並びに“複装複合電気メッキ鋼板”の耐食性の更なる改善には通常メッキ鋼板の場合と同様にメッキ付着量の増大が効果的であるが、この方策を適用した場合には、やはり加工性の著しい低下を免れることができなかった。特に、自動車用表面処理鋼板の場合には使用に当たってのプレス成形が大前提と

なっており、プレス成形時におけるパウダリング現象(メッキ皮膜がパウダー状に剝離する現象)回避が極めて重要となるが、メッキ付着量を増大させると、パウダリング現象発生傾向が強くなって加工性を悪化させ加工後の耐食性を劣化させるだけでなく、剝離したメッキ皮膜片がプレス金型に付着してメッキ皮膜を疵付けるとの不都合にもつながることがあった。従って、メッキ付着量の増大による耐食性改善は実用的な手段とは言えなかった。

このようなことから、本発明の目的は、亜鉛又は亜鉛合金メッキ皮膜中に金属酸化物粒子を複合共析させた“従来の複合電気メッキ鋼板”や“従来の複装複合電気メッキ鋼板”よりも更に耐食性に優れ、少ない目付け量であっても十分な防錆性を発揮する加工性の良い表面処理鋼板を提供することに置かれた。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記目的を達成すべく、数多くの実験を繰り返しながら研究を重ねた結果、

(a) 鋼板表面に設ける亜鉛系メッキ皮膜を、Znをベースに所定割合のアルカリ土類金属硫酸塩の粒子、Ni並びにCrを含有量させて成る組成に構成すると共に、該Zn系合金複合メッキ皮膜の付着量を10~50g/mlに調整することにより、腐しさが一段と増している自動車用防錆鋼板としても十分に満足し得る耐食性と加工性とを兼備した表面処理鋼板の実現が可能となる、

(b) 更に、上記Zn系合金複合メッキ皮膜上にクロメート皮膜を形成し、その上層として有機高分子物質から成る塗膜を付与すると、クロメート皮膜の防食作用、複合電気メッキ表面とクロメート層の強力な接着力、及び有機皮膜の接着力及び環境遮断効果によって耐食性がより一層著しく向上する、

との知見が得られたのである。

本発明は、上記知見等に基づいてなされたものであり、

「鋼板表面に、付着量10~50g/mlでアルカリ土類金属硫酸塩粒子：

0.001~10wt.%,

Ni: 2~20wt.%,

Cr: 0.0001~1.0wt.%,

を含有するZn系合金メッキ層と、クロメート皮膜と、有機高分子物質で構成された塗膜層とをこの順序で設けることによって、従来の表面処理鋼板に比較して一段と優れた耐食性と加工性とを共に備えしめた点」に特徴を有している。

ここで、アルカリ土類金属の硫酸塩粒子はその種類が特に制限されるものではないが、粒子としての安定性から硫酸ストロンチウム或いは硫酸バリウムを適用するのが望ましい。そして、メッキ皮膜中に含有される上記粒子は1種のものに限られず、2種以上が複合で含有されていてもその効果は同様である。

また、メッキ皮膜中に含有されるCr分は必ずしも金属Crである必要はなく、例えばCr酸化物等の如き化合物形態であっても良い。

ところで、本発明に係る高耐食性表面処理鋼板

ばかりか、メッキ皮膜表面のミクロ的な凹凸が激しくなると粉状に剝離し易くなる。従って、メッキ皮膜中の分散剤粒子含有量(共析量)は0.001~10wt.%と限定した。

なお、形成するメッキの皮膜厚が約1.3~7 $\mu$ m程度であることから、分散剤平均粒子径が5 $\mu$ mを超えると分散剤粒子がうまく分散共析しなくなるために好ましくなく、従って分散剤平均粒子径は5 $\mu$ m以下に抑えるのが良い。そして、この分散剤粒子径は細かければ細かいほど共析性や皮膜形成後の耐食性は良好となるため望ましい。

メッキ皮膜中にNiを含有量させることは、分散剤粒子を安定共析させると共に耐食性向上を図る上で重要である。Niを含有させないと分散剤粒子がメッキ深さ方向に均一分散共析しなくなり、耐食性改善効果が半減する。そして、Ni共析量(含有量)が2wt.%未満では分散剤粒子の安定共析が得られず、Ni共析量低下と相俟って大幅な耐食性低下が見られる。一方、20wt.%を超えてNiが含有されると、 $\alpha$ -Ni相が多量に出現し却って耐

は、上記成分を添加した亜鉛メッキ系の電解浴を用いる他は従来の“亜鉛系複合電気メッキ鋼板”の製造時と同様の電解操作によって電気メッキを行い、次いで常法通りのクロメート処理並びに有機高分子物質塗料の塗布を行うだけで安定に製造することができる。

次に、本発明に係る表面処理鋼板において、メッキ層の成分組成並びにメッキ付着量等を前記の如くに数値限定した理由を、その作用と共に詳述する。

#### 〈作用〉

本発明の表面処理鋼板において、“亜鉛系メッキ皮膜中にアルカリ土類金属の硫酸塩粒子を共析させることによる耐食性向上のメカニズム”は未だ十分に明確ではないが、メッキ皮膜中におけるアルカリ土類金属の硫酸塩粒子(以降“分散剤粒子”と称する)の含有量が0.001wt.%未満では分散剤粒子共析による耐食性向上効果が殆んど見られない。一方、メッキ皮膜中における分散剤粒子の含有量が10wt.%を超えても耐食性が不十分となる

食性が劣化する結果となって好ましくない。従って、メッキ皮膜中のNi含有量は2~20wt.%と限定した。

更に、メッキ皮膜中にCrを共析させることが望み付けで高耐食性の皮膜を得る上で重要である。Crはメッキ皮膜の深さ方向で均一分布していた方が好ましいが、表面或いは界面に濃化して存在していても十分にその効果を発揮する。但し、分散剤粒子が存在しない状態でCrを共析させても十分な耐食性は得られず、分散剤粒子とCrを共存させることが必要である。

Crは、メッキ皮膜中での存在形態が“金属Cr”、“Cr酸化物”或いは“これらの混合物”等の何れであっても余り大きな性能差を示さない。これは、例えばCrが金属として皮膜中に存在していたとしても、非常に酸化され易い金属であるために逸早く酸化物或いは水酸化物等に変化してしまうためであると推測され、このように変化した状態で耐食性改善に寄与するものと考えられる。そして、Cr含有量が皮膜平均値として0.0001wt.%未満では

Cr共析の効果が認められず、一方、1.0wt.%を超えて含有させるとクロメート処理性が逆に損なわれるようになることから、メッキ皮膜中のCr含有量を0.0001~1.0wt.%と限定した。

なお、複合電気メッキ層上に形成させるクロメート皮膜はCrの3価及び6価の混合酸化物、水酸化物から成るものであるが、その付着量はおよそ10~300mg/m<sup>2</sup>の範囲であれば良い。これは、クロメート皮膜付着量が10mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと耐食性改善効果が小さく、また300mg/m<sup>2</sup>よりも多いとその上層に形成する有機皮膜の密着性をかえって損なうことが懸念されるためである。ところで、このクロメート皮膜中には、更にシリカ、アルミナ、クロム塩系防錆顔料等を添加しても差し支えない。

また、表層を構成する有機高分子物質は、クロメート皮膜の表面を覆い、腐食過程でのクロム及び下地の腐食生成物の流出を抑える働きがある。従って、該有機高分子物質はクロメート皮膜との密着性が良好で、均一な厚さの皮膜を形成するも

のであれば良く、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。勿論、上記有機高分子物質は其中にシリカ、アルミナ、クロム塩系防錆顔料を含むものであっても良いが、塗膜厚はおよそ0.1~2.0μmの間が望ましい。つまり、膜厚が0.1μmよりも薄い耐食性改善効果が少なく、一方、2.0μmを上回るとスポット溶接や電着塗装等の適用が困難となって好ましくない。

本発明に係る表面処理鋼板は、耐食性を向上させるために従来から用いられてきたクロメート処理及び有機高分子物質皮膜を“アルカリ土類金属硫酸塩を共析させた複合メッキ”上に形成させたものであるが、Zn系合金メッキ上に単にクロメート皮膜や有機高分子物質皮膜を形成したものや、金属酸化物複合電気メッキ上にこれらを形成したものに比べるとその効果は著しく大きく、従って、この効果は単なる相加的なものではなく、アルカリ土類金属硫酸塩を共析させた複合メッキとクロメート皮膜と有機高分子物質皮膜との3

層を組み合わせることにより奏される

a) 下地の複合メッキ中の硫酸根及びクロムと上層のクロメート皮膜とのオキシ結合等による化学的な密着性の向上効果、

b) アルカリ土類金属の複合共析によるメッキ表面の凹凸化によるアンカー効果、

c) Ni, Cr, アルカリ土類金属の存在によるバリア性腐食生成物を有機高分子皮膜が安定保持されることによる腐食進行防止効果、

等が相乗されて醸し出されるものと考えられる。

続いて、本発明の効果を実施例によってより具体的に説明する。

#### (実施例)

通常の電気メッキラインを使用し、冷延鋼板に前処理として常法通りのアルカリ電解及び硫酸電解を施して表面清浄化を行った後、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、BaSO<sub>4</sub>又はSrSO<sub>4</sub>の各イオン分散粒子、或いはSiO<sub>2</sub>又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の粒子を含み、更に硫酸ソーダ及び酢酸ナトリウムを含有したメッキ浴(pH:1.5~2.5、浴温:50~60℃)にて

電流密度:20~150A/dm<sup>2</sup>で電気メッキを施し、更にその上にクロメート皮膜及び有機高分子皮膜を形成して、第1表に示す如き複装複合電気メッキ鋼板を製造した。

次に、このようにして得られた複装複合電気メッキ鋼板につき、耐食性、即ち複合腐食サイクル試験(塩水噴霧(JIS Z 2371準拠)6hr→乾燥(50℃)3hr→湿潤(50℃, 95%RH)14hr→冷却(室温)1hrの計24hrを1サイクルとした)での250サイクル後の穴あきの有無並びに加工性を調査し、その結果を第1表に併せて示した。なお、該第1表には、クロメート皮膜の密着性を調べた結果も併記した。

第1表に示される結果からも明らかなように、本発明で規定する条件を満たす亜鉛系複装複合電気メッキ鋼板は優れた耐食性及び加工性を備えているのに対して、メッキ層の条件が本発明の規定から外れているもの(比較例8~15)や、従来の複合メッキ鋼板(比較例16及び17)では上記性能に劣ることが分かる。

第 1 表の1

鋼板種別	メッキ皮膜							クロメート付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機皮膜		製品鋼板の性能			
	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	Ni含有量 (wt.%)	Cr含有量 (wt.%)	Cr存在形態	分散剤粒子の種類	分散剤粒子の含有量(wt.%)	分散剤粒子の平均粒径(μm)		種類	膜厚(μm)	耐食性	パウダリング性 (パウダリング・テスト)	クロメート皮膜の密着性	
本発明例	1	2.0	8	0.005	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.01	0.3	6.5	エポキシ	1.0	○	1	◎
	2	1.2	4	0.0003	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.01	0.3	6.3	エポキシ	1.0	○	1	◎
	3	5.0	2	0.08	金属Cr	SrSO <sub>4</sub>	0.1	0.3	7.0	エポキシ	1.0	○	2	◎
	4	2.0	1.8	0.3	金属Cr	SrSO <sub>4</sub>	0.9	0.3	6.3	エポキシ	1.0	○	1	◎
	5	2.0	1.1	0.8	酸化物	SrSO <sub>4</sub>	8.2	0.3	6.5	ポリウレタン	1.8	○	1	◎
	6	2.0	1.1	0.08	酸化物	BaSO <sub>4</sub>	0.002	0.3	9.1	ポリウレタン	1.8	○	1	◎
	7	1.5	1.1	0.005	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.03	0.3	3.5	エポキシ	0.5	○	1	◎
比較例	8	2.0	1	0.8	酸化物	SrSO <sub>4</sub>	0.001以下	0.3	6.1	アクリル	0.5	×	1	◎
	9	2.0	2.3	0.8	酸化物	SrSO <sub>4</sub>	9.5	0.3	6.1	ポリウレタン	1.0	×	3	◎
	10	5	1.1	0.005	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.03	0.3	6.5	ポリウレタン	1.0	×	1	◎
	11	6.0	1.1	0.005	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.03	0.3	6.6	ポリウレタン	1.0	○	5	◎
	12	2.0	1.1	0.00007	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.03	0.3	6.9	ポリウレタン	1.0	×	1	△
	13	2.0	1.1	2	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.03	0.3	5.8	エポキシ	1.0	○	1	×
	14	2.0	1.1	0.005	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.0006	0.3	6.0	エポキシ	1.0	×	1	△
	15	2.0	1.0	0.006	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	14	0.3	6.3	エポキシ	1.0	×	4	◎

(注1) 使用したメッキ用母材の鋼板は、板厚0.7mmの一般用低炭素鋼(S P C C)である。

(注2) メッキ皮膜の残膜成分は実質的に7μmである。

(注3) 「耐食性」は、塩合腐食サイクルテスト: 250サイクル後に穴あきがないものを○印、穴あき発生を×印で表示した。

(注4) 「パウダリングコード」は、絞り比: 1.8, プラントホルダー圧: 110Nの条件下でRが3°のボンチ・ダイスを用いて絞り抜いた後、外壁をセロファンテープで包囲した破断の色を目視観察した結果の評価であり、コ-F1…割断殆ど無し、コ-F2…割断少、コ-F3…やや割断、コ-F4…割断大、コ-F5…著しく割断、を表わしている。

(注5) クロメート皮膜の密着性は、有機皮膜を塗布した後50℃の温水に10日間浸漬後ゴバン目(1mmマス×100個)をけがいてセロテープ剥離で評価し、◎…優、○…良、△…やや不良、×…不良、で表示した。

第 1 表の2

鋼板種別	メッキ皮膜							クロメート付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機皮膜		製品鋼板の性能			
	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	Ni含有量 (wt.%)	Cr含有量 (wt.%)	Cr存在 形態	分散剤粒子 の種類	分散剤粒子の 含有量(wt.%)	分散剤粒子の 平均粒径(μm)		種別	膜厚 (μm)	耐食性	パウダリング性 (パウダリング・F)	クロメート皮 膜の密着性	
比較例	16	2.0	1.0	0.006	金属Cr	SiO <sub>2</sub>	0.03	0.02	6.0	エポキシ	1.0	×	1	○
	17	2.0	1.0	0.005	金属Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.04	6.1	エポキシ	1.0	×	1	○
	18	2.0	8	0.005	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.01	0.3	—	—	×	1	—	
	19	1.2	4	0.0003	金属Cr	BaSO <sub>4</sub>	0.01	0.3	6.3	—	×	1	◎	
	20	5.0	2	0.08	金属Cr	SrSO <sub>4</sub>	0.1	0.3	—	エポキシ	1.0	×	2	—

(注1) 使用したメッキ用母材の鋼板は、板厚0.7mmの一般用低炭素鋼(S P C C)である。

(注2) メッキ皮膜の残膜成分は実質的に7μmである。

(注3) 「耐食性」は、塩合腐食サイクルテスト: 250サイクル後に穴あきがないものを○印、穴あき発生を×印で表示した。

(注4) 「パウダリングコード」は、絞り比: 1.8, プラントホルダー圧: 110Nの条件下でRが3°のボンチ・ダイスを用いて絞り抜いた後、外壁をセロファンテープで包囲した破断の色を目視観察した結果の評価であり、コ-F1…割断殆ど無し、コ-F2…割断少、コ-F3…やや割断、コ-F4…割断大、コ-F5…著しく割断、を表わしている。

(注5) クロメート皮膜の密着性は、有機皮膜を塗布した後50℃の温水に10日間浸漬後ゴバン目(1mmマス×100個)をけがいてセロテープ剥離で評価し、◎…優、○…良、△…やや不良、×…不良、で表示した。

〈効果の総括〉

以上に説明した如く、この発明によれば、薄目付けの状態でも著しく優れた耐食性を有する表面処理鋼板が実現され、苛酷な環境での高耐食性と良好な加工性が要求される自動車用鋼板等の性能向上に大きな貢献が期待できるなど、産業上極めて有用な効果がもたらされる。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 今 井 毅